



EPA/EPO/OEB
D-80298 München
+49 89 2399-0
TX 523 656 epmu d
FAX +49 89 2399-4465

Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

Generaldirektion 2

Directorate General 2

Direction Générale 2

Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos
Patentanwälte
Brucknerstrasse 20
40593 Düsseldorf
ALLEMAGNE

Gille Hrabal Struck Neidlein Prop Roos	
Eingang am:	- 4. März 2003
Frist:	28.6.03
Vorfrist:	

Telephone Numbers:

Primary Examiner +49 89 2399-8401
(substantive examination)

Formalities Officer / Assistant +49 89 2399-8041
(Formalities and other matters)



Application No. 99 972 562.5-2104	Ref. T 61 475-mai	Date 28.02.2003
Applicant IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED		

Communication pursuant to Article 96(2) EPC

The examination of the above-identified application has revealed that it does not meet the requirements of the European Patent Convention for the reasons enclosed herewith. If the deficiencies indicated are not rectified the application may be refused pursuant to Article 97(1) EPC.

You are invited to file your observations and insofar as the deficiencies are such as to be rectifiable, to correct the indicated deficiencies within a period

of 4 months

from the notification of this communication, this period being computed in accordance with Rules 78(2) and 83(2) and (4) EPC.

One set of amendments to the description, claims and drawings is to be filed within the said period on separate sheets (Rule 36(1) EPC).

Failure to comply with this invitation in due time will result in the application being deemed to be withdrawn (Article 96(3) EPC).



BESSELMANN S M
Primary Examiner
for the Examining Division

Enclosure(s): 4 page/s reasons (Form 2906)

THIS PAGE BLANK (USPTO)



The examination is being carried out on the following application documents:

Text for the Contracting States:

AT BE CH LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

Description, pages:

1-40 as originally filed

Claims, No.:

1-10 as originally filed

1 References Cited

The following documents (D) are referred to in this communication; the numbering will be adhered to in the rest of the procedure:

- Filed 10-23-01* — D1: US-A-4 350 613
D2: US-A-4 496 780 ✓
D3: US-A-4 207 169 ✓
Filed 10-23-01 — D4: JP-A-09 131531 & Derwent WPI abstract
D5: EP-A-0 370 757 ✓
D6: EP-A-0 787 679 ✓
Filed 10-23-01 — D7: JP-A-08 295503 & Derwent WPI abstract
D8: WO 98/02377 & US-B-6 190 430
Filed 10-23-01 — D9: JP-04 166227 & PAJ abstract

The document US-B-6 190 430 published on 02 February 2001 is considered to be a translation of the Japanese PCT-application WO 98/02377 which has been published on 22 January, 1998.

2 Novelty (Art. 52(1) EPC; Art. 54(1) and (2) EPC)

- 2.1 D1 (examples 1 and 8) discloses a catalyst useful for CO oxidation comprising a titania (50%)-alumina(30%)-silica support carrying ruthenium (example 8, table 4). Calcium is also present in the support as calcium aluminate is used as the starting material. D1 therefore anticipates claims 1-3 and 5.
- 2.2 D2 relates to hydrocracking of polyols. However, the catalyst used for this reaction

THIS PAGE BLANK (USPTO)



(example 2) comprises ruthenium on a titanized (1-5 wt % Ti, see column 3, line 30) alumina support as well as an alkaline earth oxide (barium oxide) and thus falls within the scope of claims 1-3 and 5.

- 2.3 A catalyst comprising ruthenium and rhodium associated with K_2O on a titania-alumina support is further known from D3 (example 3, table 2). The titania content may amount to up to 1 wt% TiO_2 (cf. claim 1).
- 2.4 Similarly, D6 (cf. claim 1) discloses a $TiO_2/Al_2O_3/Ru/RuO_x$ catalyst, D9 (embodiment 6) a $Ru-TiO_2-Al_2O_3$ catalyst and D5 describes a catalyst comprising a titania support, up to 20 wt% of an inorganic oxide binder (alumina, cf. example) and a catalytically active metal which may be ruthenium (cf. claim 6).
- 2.5 The subject-matter of claims 1-5 is therefore not novel.
- 2.6 With respect to claims 6 and 7:
The catalyst known from D2 (example 2) is prepared by a method which involves applying a BaO solution and a $RuCl_3$ solution to a support. Likewise, the catalyst described in D3 is obtained by impregnating the support with ruthenium and potassium (example 3).

The subject-matter of claim 6 is therefore not novel.

Dependent claim 7 does not appear to contain any additional features which, in combination with the features of any claim to which it refers, meet the requirements of the EPC with respect to novelty and inventive step, the reasons being as follows:

The preparation of catalysts by co-impregnation of different components from a mixed solution is commonly known. The skilled person would therefore readily modify the known method such that two subsequent impregnation steps from different solutions are replaced by a single impregnation step from a mixed solution. A single impregnation step is obviously more time-efficient and reduces the risk of re-dissolving the component impregnated in the previous step.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



2.7 With respect to claim 8:

Following the arguments given in the IPER, Document D9 anticipates the subject-matter of claims 1 and 3. The document also appears to mention the presence of MgO in the catalyst (page 4, last paragraph) and thus to be prejudicial to the novelty of claims 2, 5 and 8.

3 Inventive Step (Art. 52(1) and Art. 56 EPC)

3.1 With respect to claims 8-10:

D4 discloses a method for removing CO in a hydrogen-containing gas by oxidation, using a catalyst containing ruthenium, an alkali metal/alkaline earth metal, and a refractory inorganic oxide carrier of at least one of titania, alumina, silica and zirconia. The skilled person following the teaching of D4 would therefore also consider the use of an Al_2O_3 - TiO_2 carrier, such as described in D9 (embodiment 6), without the need of performing an inventive step.

Furthermore, D6 describes the use of the $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ru}/\text{RuO}_x$ catalyst (see 2.4) for the conversion of CO contained in a hydrogen-rich gas. D6 mentions both methanisation and oxidation as processes for CO removal. According to D6, the $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ru}/\text{RuO}_x$ catalyst is used for methanisation. However, Ru- TiO_2 and Ru- Al_2O_3 based catalysts are generally known also to be suitable for CO oxidation (cf. D4, D7 (abstract), D8 (examples 14 and 15), D9). In view of D4 or D7-D9, the skilled person knowing about D6 would contemplate the use of the ruthenium catalyst of D6 also for CO oxidation.

The additional features contained in claims 9 and 10 are also known from D4 (cf. IPER), D6 (claim 1) and D8 (column 5, line 38 - column 6, line 40).

3.2 It is not at present apparent which part of the application could serve as a basis for a new, allowable claim. Should the applicant nevertheless regard some particular matter as patentable, an independent claim should be filed taking account of Rule 29(1) EPC. The applicant should also indicate in the letter of reply the difference of the subject-matter of the new claim vis-à-vis the state of the art and the significance thereof for inventive step, using the problem-solution approach.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**4 The following points should also be addressed in any letter of reply:****4.1 With respect to claim 10:**

Claim 10 relates to a method which should thus be defined in terms of its method steps. It is not clear which method step is implied by the phrase "wherein the hydrogen-containing gas is for fuel cells".

4.2 Claim 2 includes all the features of claim 1. Hence, claim 2 should be reformulated as a claim dependent on claim 1, cf. Rule 29(4) EPC and the Guidelines C-III, 3.5.**4.3 To meet the requirements of Rule 27(1)(b) EPC, the documents D1-D3 and D9 should be identified in the description and their relevant contents should be indicated. The applicant should ensure that it is clear from the description which features of the subject-matter of the independent claims are known from these documents.****4.4 Should the applicant have English translations of any of the Japanese documents cited in the search report, he is kindly asked to provide the examining division with copies.****4.5 When filing amended claims the applicant should at the same time bring the description into conformity with the amended claims. Care should be taken during revision, especially of the introductory portion and any statements of problem or advantage, not to add subject-matter which extends beyond the content of the application as originally filed (Article 123(2) EPC).**

In order to facilitate the examination of the conformity of the amended application with the requirements of Article 123(2) EPC, the applicant is requested to clearly identify the amendments carried out, irrespective of whether they concern amendments by addition, replacement or deletion, and to indicate the passages of the application as filed on which these amendments are based (the Guidelines E-II, 1).

If the applicant regards it as appropriate these indications could be submitted in handwritten form on a copy of the relevant parts of the application as filed.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J 23/46, 23/58, C01B 3/38, C10K 3/04, H01M 8/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J 21/00-38/74, C01B 3/38, C10K 3/04, H01M 8/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 4350613, A (Matsushita Electric Industrial Company, Limited),	1, 3
Y	21 September, 1982 (21.09.82), Claims; column 1, lines 5-10, lines 43-49; column 2, lines 18-37, lines 42-46; column 5, lines 50-52; column 7, lines 59-63 & JP, 56-126447, A Claims; page 1, right column, lines 10 to 13; page 2, upper left column, the last line to upper right column, line 5, lower left column, line 16 to lower right column, line 17, page 3, lower right column, lines 4 to 12; page 4, upper right column, lines 9-12 & CA, 1163615, A & GB, 2070959, A	1-10
X	JP, 4-166227, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 12 June, 1992 (12.06.92),	1, 3
Y	Claims; page 1, left column, 2 nd line from the bottom to right column, line 1, page 2, upper right column, lines 3-5; lower left column, lines 2-6, Example 1: Catalyst 6 (Family: none)	1-10
Y	JP, 8-295503, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.),	1, 3, 8-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 February, 2000 (28.02.00)	Date of mailing of the international search report 07 March, 2000 (07.03.00)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06535

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	12 November, 1996 (12.11.96), specification, Full text (Family: none)	
X	JP, 9-131531, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 20 May, 1997 (20.05.97),	1-10
Y	specification, Full text (Family: none)	1-10
A	JP, 8-133702, A (Kabushiki Kaisha Equos Research), 28 May, 1996 (28.05.96), Claims; Par. No. 0023 (Family: none)	1-10
A	JP, 10-29804, A (Toyota Motor Corporation), 03 February, 1998 (03.02.98), Claims (Family: none)	1-10
A	JP, 10-212104, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 11 August, 1998 (11.08.98), Claims (Family: none)	1-10

THIS PAGE BLANK (USPTO)

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT 73110

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

To:

TOHEI, Masamichi
Idemitsu Kosan Co., Ltd.
24-4, Anesakikaigan
Ichihara-shi, Chiba 299-0107
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 02 June 2000 (02.06.00)		
Applicant's or agent's file reference CN99093		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/JP99/06535	International filing date (day/month/year) 24 November 1999 (24.11.99)	Priority date (day/month/year) 26 November 1998 (26.11.98)
Applicant IDEMITSU KOSAN CO., LTD. et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:
AU,CN,JP,KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CA,EP,NZ

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on
 02 June 2000 (02.06.00) under No. WO 00/30745

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.83.38
---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

TOHEI, Masamichi
Idemitsu Kosan Co., Ltd.
24-4, Anesakikaigan
Ichihara-shi, Chiba 299-0107
JAPON

Date of mailing (day/month/year) <div style="text-align: center;">01 February 2000 (01.02.00)</div>	
Applicant's or agent's file reference <div style="text-align: center;">CN99093</div>	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. <div style="text-align: center;">PCT/JP99/06535</div>	International filing date (day/month/year) <div style="text-align: center;">24 November 1999 (24.11.99)</div>
International publication date (day/month/year) <div style="text-align: center;">Not yet published</div>	Priority date (day/month/year) <div style="text-align: center;">26 November 1998 (26.11.98)</div>
Applicant <div style="text-align: center;">IDEMITSU KOSAN CO., LTD. et al</div>	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
26 Nove 1998 (26.11.98)	10/335604	JP	21 Janu 2000 (21.01.00)

<p style="text-align: center;">The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No. (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: right;">Taïeb Akreми </p> <p>Telephone No. (41-22) 338.83.38</p>
---	--

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

EP

US

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 CN99093	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP99/06535	国際出願日 (日.月.年) 24.11.99	優先日 (日.月.年) 26.11.98
出願人(氏名又は名称) 出光興産株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

THIS PAGE BLANK (USPTO)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 23/46, 23/58, C01B 3/38, C10K 3/04, H01M 8/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 21/00-38/74, C01B 3/38, C10K 3/04, H01M 8/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案掲載公報	1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US, 4350613, A (Matsushita Electric Industrial Company, Limited) 21. 9月. 1982 (21. 09. 82) 特許請求の範囲, 第1欄第5-10行, 同第43-49行, 第2欄18-37行, 同第42-46行, 第5欄第50-52行, 第7欄第59-63行 & JP, 56-126447, A, 特許請求の範囲, 第1頁右欄第10-13行, 第2頁左上欄最下行-右上欄第5行, 同頁左下欄第16行-右下欄第17行, 第3頁右下欄第4-12行, 第4頁右上欄第9-12行 & CA, 1163615, A & GB, 2070959, A	1, 3 1-10
X	JP, 4-166227, A (三菱重工業株式会社) 12. 6月. 1992 (12. 06. 92), 特許請求の範囲, 第1頁左欄下から第2行-右欄第1行, 第2頁右上欄第3-5行, 同頁左下欄第2-6行, 実施例1触媒6 (ファミリーなし)	1, 3 1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

28. 02. 00

国際調査報告の発送日

07.03.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝



4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

THIS PAGE BLANK (USPTO)

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 8-295503, A (出光興産株式会社) 12. 11月. 1996 (12. 11. 96), 明細書全文 (ファミリーなし)	1, 3, 8-10
X	JP, 9-131531, A (出光興産株式会社) 20. 5月. 1997 (20. 05. 97), 明細書全文 (ファミリーなし)	1-10
Y		1-10
A	JP, 8-133702, A (株式会社エクス・リサーチ) 28. 5月. 1996 (28. 05. 96), 特許請求の範囲, 段落0023 (ファミリーなし)	1-10
A	JP, 10-29804, A (トヨタ自動車株式会社) 3. 2月. 1998 (03. 02. 98), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP, 10-212104, A (旭化成工業株式会社) 11. 8月. 1998 (11. 08. 98), 特許請求の範囲 & WO, 9802377, A1 & AU, 9734606, A	1-10

THIS PAGE BLANK (USPTO)

7T
Translation



PATENT COOPERATION TREATY



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference CN99093	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/06535	International filing date (day/month/year) 24 November 1999 (24.11.99)	Priority date (day/month/year) 26 November 1998 (26.11.98)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01J 23/46, 23/58, C01B 3/38, C10K 3/04, H01M 8/06		
Applicant IDEMITSU KOSAN CO., LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>5</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 26 April 2000 (26.04.00)	Date of completion of this report 24 October 2000 (24.10.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Basis of the report**1. With regard to the elements of the international application:***

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims. Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	7	YES
	Claims	1-6, 8-10	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-10	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-10	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: US, 4350613, A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), September 21, 1982

Document 2: JP, 4-166227, A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), June 12, 1992

Document 3: JP, 8-295503, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), November 12, 1996

Document 4: JP, 9-131531, A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), May 20, 1997

Claims 1 and 3

Claims 1 and 3 are disclosed in Documents 1 and 2 cited in the international search report and, therefore, lack novelty.

Document 1 discloses a catalyst comprising a carrier containing calcium aluminate including titanium oxide and alumina on which a platinum group metal is carried, as a catalyst for oxidizing CO gas contained within exhaust gases.

Document 2 discloses an oxidation catalyst for burning off gases such as carbon monoxide, wherein ruthenium is carried on a carrier comprising a multiple oxide of aluminium and titanium. See, in particular, catalyst (6) of the embodiments.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Claims 2 to 6 and 8 to 10

Claims 2 to 6 and 8 to 10 are disclosed in Document 4 cited in the international search report and, therefore, lack novelty.

Document 4 discloses a catalyst for removing CO from a gas containing hydrogen wherein ruthenium and an alkali metal compound and/or an alkali earth metal compound are carried on a heat-resistant inorganic oxide carrier comprising at least one element selected from titania, alumina silica and zirconia. Document 4 also indicates that the carrier substance carries by adjusting the catalyst solution and that the gas is a modified gas and a hydrogen-containing gas used in fuel cells obtained by steam reforming the fuel used in all forms of hydrogen production.

Claim 7

Claim 7 does not involve an inventive step in the light of Document 4.

It would be easy for a person skilled in the art to replace the feature of carrying ruthenium and an alkali metal compound and/or an alkali earth metal compound on a carrier by carrying them on separate solutions with the feature of carrying them all together on a combined solution.

Claims 1, 3 and 8 to 10

Claims 1, 3 and 8 to 10 do not involve an inventive step in the light of Documents 1, 2 and 3 cited in the international search report.

Document 3 discloses a catalyst for removing CO from a hydrogen gas wherein ruthenium is carried on titan oxide. It would be easy for a person skilled in the art to apply the carriers comprising titanium and alumina disclosed in Documents 1 and 2 in place of the titan oxide carrier in

THIS PAGE BLANK (USPTO)

the catalyst disclosed in Document 3 with an aim to improve formability and heat-resistance.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)

[PCT36条及びPCT規則70]

出願人又は代理人 の書類記号 CN99093	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P99/06535	国際出願日 (日.月.年) 24.11.99	優先日 (日.月.年) 26.11.98
国際特許分類(IPC) Int.Cl. ⁷ B01J 23/46, 23/58, C01B 3/38, C10K 3/04, H01M 8/06		
出願人(氏名又は名称) 出光興産株式会社		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。 <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 26.04.00	国際予備審査報告を作成した日 24.10.00	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 関 美 祝 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 9045

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性(N)	請求の範囲	7	有
	請求の範囲	1-6, 8-10	無
進歩性(IS)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1-10	無
産業上の利用可能性(IA)	請求の範囲	1-10	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

文献1:US, 4350613, A(Matsushita Electric Industrial Company, Limited)
21.9月.1982

文献2:JP, 4-166227, A(三菱重工業株式会社)12.6月.1992

文献3:JP, 8-295503, A(出光興産株式会社)12.11月.1996

文献4:JP, 9-131531, A(出光興産株式会社)20.5月.1997

請求の範囲1, 3

国際調査報告で引用された文献1または文献2に記載されているので新規性を有しない。
文献1には、排ガス中の一酸化炭素を酸化するための触媒として、酸化チタンとアルミナを含有するアルミン酸石灰を含む担体に、白金金属を担持した触媒が記載されている。
文献2には、一酸化炭素などのガスを燃焼させるための酸化触媒であって、アルミニウム及びチタニウムの複合酸化物を担体としてルテニウムを担持した触媒が記載されている。特に、実施例の触媒6参照。

請求の範囲2-6, 8-10

国際調査報告で引用された文献4に記載されているので新規性を有しない。
文献4には、チタニア、アルミナ、シリカ及びジルコニアから選ばれる少なくとも一種からなる耐火性無機酸化物担体に、ルテニウムと、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を担持した水素含有ガス中のCO除去用触媒が記載されている。担持成分は触媒溶液を調整して担持すること、各種水素製造用燃料の水蒸気改質等によって得られた改質ガス及び燃料電池用水素含有ガスであることも記載されている。

請求の範囲7

文献4により進歩性を有しない。
担体に、ルテニウムと、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を溶液で担持するのに、別々の溶液で担持するのにかえて混合溶液を用いて一度に担持することは当業者が容易になし得ることである。

請求の範囲1, 3, 8-10

国際調査報告で引用された文献3及び文献1, 2とにより進歩性を有しない。
文献3には、酸化チタンにルテニウムを担持した水素ガス中のCO除去用触媒が記載されている。文献3に記載の触媒において、酸化チタン担体にかえて、成形性、耐熱性を向上させる目的で文献1, 2記載のチタニアとアルミナからなる担体を採用することは当業者にとって容易である。

THIS PAGE BLANK (USPTO)



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 B01J 23/46, 23/58, C01B 3/38, C10K 3/04, H01M 8/06</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/30745</p> <p>(43) 国際公開日 2000年6月2日(02.06.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06535</p> <p>(22) 国際出願日 1999年11月24日(24.11.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/335604 1998年11月26日(26.11.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 出光興産株式会社(IDEMITSU KOSAN CO., LTD.)(JP/JP) 〒100-0005 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 福永哲也(FUKUNAGA, Tetsuya)(JP/JP) 高津幸三(TAKATSU, Kozo)(JP/JP) 柴田雅俊(SHIBATA, Masatoshi)(JP/JP) 蜂屋 聡(HACHIYA, Satoshi)(JP/JP) 遠藤博之(ENDO, Hiroyuki)(JP/JP) 〒299-0293 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 東平正道(TOHEI, Masamichi) 〒299-0107 千葉県市原市姉崎海岸24番地4 出光興産株式会社内 Chiba, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AU, CA, CN, JP, KR, NZ, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: CARBON MONOXIDE OXIDATION CATALYST, METHOD FOR PREPARATION OF CARBON MONOXIDE OXIDATION CATALYST AND METHOD FOR PRODUCTION OF HYDROGEN-CONTAINING GAS</p> <p>(54)発明の名称 CO酸化触媒、CO酸化触媒の製造方法および水素含有ガスの製造方法</p> <p>(57) Abstract A catalyst for selectively oxidizing CO gas contained in a gas having hydrogen as a main component by oxygen, which comprises a carrier comprising titania and alumina and, carried thereon, ruthenium; and a catalyst for selectively oxidizing CO gas contained in a gas having hydrogen as a main component by oxygen, which comprises a carrier comprising titania and alumina and, carried thereon, ruthenium and an alkali metal and/or alkaline earth metal. A method for preparing the above catalysts which comprises carrying ruthenium or ruthenium and an alkali metal and/or alkaline earth metal on the carrier by use of a solution containing ruthenium or ruthenium and an alkali metal and/or alkaline earth metal is also provided. The catalyst exhibits high activity at a relatively high temperature.</p>		

比較的高温反応域で高活性を示す、水素を主成分とするガスからCOガスを酸素により選択的に酸化する触媒およびその製造方法を提供する。

チタニアおよびアルミナを含む担体にルテニウムを担持した、COガスを酸素により選択的に酸化する触媒である。また、チタニアおよびアルミナを含む担体にルテニウム、並びにアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を担持した、COガスを酸素により選択的に酸化する触媒である。そして、上記触媒を製造するにあたり、ルテニウム、並びにアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含む溶液を用いて担体に担持する、触媒の製造方法である。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノールウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

ＣＯ酸化触媒、ＣＯ酸化触媒の製造方法および水素含有ガスの製造方法

技術分野

本発明は、水素を主成分とするガスから一酸化炭素を選択的に酸化除去する触媒、該触媒の製造方法、および該触媒を利用した一酸化炭素を含む水素含有ガス中の一酸化炭素ガスの酸化除去による水素含有ガスの製造方法に関する。

背景技術

燃料電池による発電は、低公害でエネルギーロスが少なく、設置場所の選択、増設、操作性等の点でも有利であるなど種々の利点を有することから、近年特に注目を集めている。燃料電池には、燃料や電解質の種類あるいは作動温度等によって種々のタイプのものが知られている。中でも水素を還元剤（活物質）とし、酸素（空気等）を酸化剤とする、いわゆる水素－酸素燃料電池（低温作動型の燃料電池）の開発が最も進んでおり、今後ますます普及が見込まれている。

このような水素－酸素燃料電池にも電解質の種類や電極等の種類によって種々のタイプのものがある。その代表的なものとして、例えば、リン酸型燃料電池、ＫＯＨ型燃料電池、固体高分子型燃料電池などがある。このような燃料電池、特に固体高分子型燃料電池等の低温作動型燃料電池の場合には、電極に白金（白金触媒）が使用されている。ところが、電極に用いている白金はＣＯ（一酸化炭素）によって被毒されやすいので、燃料中にＣＯがあるレベル以上含まれていると発電

性能が低下したり、濃度によっては全く発電ができなくなってしまうという重大な問題点がある。

したがって、こうした白金系電極触媒を用いる燃料電池の燃料としては純粋な水素が好ましいが、実用的な点からは安価で貯蔵性等に優れた、あるいは既に公共的な供給システムが完備されている各種の燃料〔例えば、メタンもしくは天然ガス（LNG）、プロパン、ブタン等の石油ガス（LPG）、ナフサ、ガソリン、灯油、軽油等の各種の炭化水素系燃料あるいはメタノール等のアルコール系燃料、あるいは都市ガス、その他の水素製造用燃料〕の水蒸気改質等によって得られる水素含有ガスを用いることが一般的になっており、このような改質設備を組み込んだ燃料電池発電システムの普及が進められている。しかしながら、こうした改質ガス中には、一般に、水素の他にかなりの濃度のCOが含まれているので、このCOを白金系電極触媒に無害なCO₂等に転化し、燃料電池の燃料中のCO濃度を減少させる技術の開発が強く望まれている。その際、COの濃度を、通常100ppm以下、好ましくは10ppm以下という低濃度にまで低減することが望ましいとされている。

上記の問題を解決するために、燃料電池の燃料ガス（改質ガス中の水素含有ガス）中のCOの濃度を低減させる手段の一つとして、下記の式（1）で表されるシフト反応（水性ガスシフト反応）を利用する技術が提案されている。



しかしながら、このシフト反応のみによる反応では、化学平衡上の制約からCO濃度の低減には限界があり、一般に、CO濃度を1%以下にするのは困難である。

そこで、CO濃度をより低濃度まで低減する手段として、燃料ガス

中に酸素又は酸素含有ガス（空気等）を導入し、COをCO₂に変換する方法が提案されている。しかしながら、この場合燃料ガス中には水素が多量存在しているため、COを酸化しようとするとき水素も酸化されてしまい、CO濃度が十分に低減できないことがある。

この問題を解決するための方法としては、燃料ガス中に酸素又は酸素含有ガスを導入してCOをCO₂に酸化するに際し、COだけを選択的に酸化する触媒を使用する方法が考えられる。

COの酸化触媒としては、従来、Pt／アルミナ、Pt／SnO₂、Pt／C、Co／TiO₂、ポプカライト、Pd／アルミナなどの触媒系が知られているが、これらの触媒は対湿度耐性が十分でなく、反応温度域が低くかつ狭い。また、COの酸化に対する選択性が低いいため、燃料電池の燃料ガスのような水素が多量に存在している中の少量のCOを10ppm以下の低濃度まで低減するためには、同時に大量の水素も酸化により犠牲にしなければならない。

特開平5-201702号公報には、水素富化CO含有ガスからCOを選択除去して自動車用燃料電池系に供給するためのCOを含まない水素含有ガスの製造方法が開示されている。触媒として、アルミナ担体にRhもしくはRuを担持したものが使用されているが、低いCO濃度にしか適用できないという問題点がある。

また、特開平5-258764号公報には、メタノールの改質器で改質されたガス（水素以外に、CO₂：20容量%、CO：7～10容量%含有）をFe-Cr触媒を用いてCO濃度を1容量%まで低減し、更にCOをRh、Ni、Pdから選ばれた金属を触媒成分として含む触媒を用いたメタネーションにより低減することが開示されている。そして上記触媒で低減できなかったCOについては、プラズマにより酸化して除去している。この方法により、固体高分子型燃料電池

の電極として用いられている白金触媒を被毒しない改質ガスが提供できるが、プラズマ発生器を使用することから反応装置が大きくなるという問題がある。また、メタネーション反応の反応温度が150～500℃で行われるため、COばかりでなく、CO₂までもメタン化し、燃料として用いられる水素が多量消費され、燃料電池用の水素ガスからのCO除去装置としては不向きであるという問題点もある。

さらに、特開平9-131531号公報には、チタニア担体にルテニウムと、アルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を担持してなる水素含有ガス中のCO除去用触媒が開示されている。しかし、チタニアとアルミナの両者を組み合わせた担体を用いた触媒については具体的な開示はされていない。また、チタニアとアルミナの両者を組み合わせた担体を用いた触媒がチタニア担体触媒やアルミナ担体触媒に比べ、特に優れていることを示唆するものは何ら開示されていない。

本発明は、上記観点からなされたもので、水素含有ガス中のCOを広い反応温度範囲、特に比較的高い温度でも効率よく選択的に酸化除去する触媒とその製造方法、並びにこれを使用した水素含有ガス、特に燃料電池用に好適に適用できる水素含有ガスの製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明者等は鋭意研究の結果、チタニアおよびアルミナからなる担体にルテニウムを担持した触媒が水素含有ガス中のCOを広い反応温度範囲で選択的に酸化除去できることを見出し本発明を完成したものである。

すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

(1) チタニアおよびアルミナからなる担体にルテニウムを担持したCO酸化触媒。

(2) チタニアおよびアルミナからなる担体にルテニウム、並びにアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を担持したCO酸化触媒。

(3) チタニアとアルミナの重量比が0.1/99.9～90/10である上記(1)又は(2)記載のCO酸化触媒。

(4) アルカリ金属がカリウム、セシウム、ルビジウム、ナトリウム及びリチウムから選ばれる少なくとも一種である上記(2)又は(3)記載のCO酸化触媒。

(5) アルカリ土類金属がバリウム、カルシウム、マグネシウム及びストロンチウムから選ばれる少なくとも一種である上記(2)～(4)のいずれかに記載のCO酸化触媒。

(6) チタニアおよびアルミナからなる担体にルテニウム、並びにアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を担持にあたり、ルテニウム、並びにアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含む溶液を用いて担持することを特徴とするCO酸化触媒の製造方法。

(7) ルテニウム、並びにアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含む溶液として混合溶液を用いる上記(6)に記載のCO酸化触媒の製造方法。

(8) 水素を主成分とするガス中の一酸化炭素を上記(1)～(5)のいずれかに記載の触媒、または上記(6)または(7)に記載の製造方法を用いて得られた触媒を用いて酸素により選択的に酸化することを特徴とする、一酸化炭素の低減された水素含有ガスを製造する方法。

(9) 水素を主成分とするガスが水素製造用原料を改質または部分

酸化することによって得られたガスである上記（８）記載の水素含有ガスの製造方法。

（１０） 水素含有ガスが燃料電池用ガスである上記（８）又は（９）記載の水素含有ガスの製造方法。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の実施の形態を説明する。

先ず、本発明の水素を主成分とするガス中のＣＯ除去用触媒（ＣＯ酸化触媒）およびその製造方法について説明する。

本発明の触媒に用いる担体は、チタニアおよびアルミナからなるものである。チタニアおよびアルミナからなる担体を用いた本発明の触媒は、特開平９－１３１５３１号公報に開示されているようなチタニア担体、またはアルミナ担体にルテニウム、またはルテニウムとアルカリ金属化合物及び／又はアルカリ土類金属化合物を担持した触媒に比べ、広い反応温度範囲でのＣＯの酸化除去、特に比較的高温でのＣＯの酸化除去に優れた効果を発揮する。また、チタニア担体触媒に比べ、アルミナ／チタニア担体触媒は成形性等の製造のし易さに優れ、かつ触媒の強度、耐摩耗性、使用温度での強度などに優れるなど実用性が高い。

チタニアおよびアルミナからなる担体の製造方法としてはこの両者からなる担体ができればどのような方法でもよいが、たとえばチタニアとアルミナを混合する方法、アルミナ成形体（アルミナ粒子、粉末を含む）にチタニアを付着させる方法が好適に用いられる。チタニアとアルミナを混合する方法としては、チタニア粉末とアルミナ粉末または擬ペーマイトアルミナとを水とともに混合し、その後成形、乾燥、焼成する方法がある。成形には通常押出成形を用いればよく、その際

有機物のバインダーを添加して成形性を向上させることができる。チタニアをアルミナバインダーと混合することによっても好適な担体を得られる。また、チタニウムアルコキサイドとアルミニウムアルコキサイドをアルコール等の溶媒中に溶かした混合溶液に水を加えて加水分解して、共沈させた沈殿物を上記と同様に成形、乾燥、焼成しても良い。この場合、得られたチタニア／アルミナの重量比は10／90～90／10であることが好ましい。

一方、アルミナ成形体にチタニアを付着させる方法としては下記のようにすればよい。有機溶媒中にチタニア粉末（チタニア粉末は後述する担持金属を担持してあるチタニア粉末でもよい）、および必要に応じ有機バインダー、擬ベーマイトアルミナ粉末を加えよく分散させる。この混合液（通常スラリー状である）にアルミナ成形体を浸して混合液が十分浸漬し、アルミナ成形体上にチタニア粉末を付着させた後アルミナ成形体を取り出す。このアルミナ成形体を乾燥、焼成すればよい。または、チタニウムアルコキサイドまたは四塩化チタンとアルミナ成形体をアルコール中に加え、この溶液に水を加えてチタニウムアルコキサイドまたは四塩化チタンを加水分解して、アルミナ成形体上に水酸化チタンを沈殿させたものを乾燥、焼成してもよい。これらの付着方法からもわかるようにアルミナ成形体にチタニアを担持させる要領でチタニアを付着させてもよい。アルミナ成形体にチタニアを付着させる方法の場合は、得られたチタニア／アルミナの重量比は0.1／99.9～50／50、好ましくは0.5／99.5～50／50、さらに好ましくは1／99～50／50であることが望ましい。上記両方の方法を含んで、チタニア／アルミナの重量比は0.1／99.9～90／10、好ましくは0.5／99.5～90／10、さらに好ましくは1／99～90／10であることが望ましい。

上記担体の製造方法において用いられるアルミナの原料としてはアルミニウム原子を含んでいればよい。通常用いられるものとしては、硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミニウムアルコキサイド、擬ベーマイトアルミナ、 α アルミナ、 γ アルミナなどが挙げられる。擬ベーマイトアルミナ、 α アルミナ、 γ アルミナなどは硝酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、アルミニウムアルコキサイド等から作ることができる。これらの原料は担体の製造方法等に応じ使い易いものを選択すればよい。

チタニア原料としては、チタン原子を含むものであればよいが、通常はチタニウムアルコキサイド、四塩化チタン、アモルファスチタニア粉末、アナターゼ型チタニア粉末、ルチル型チタニア粉末などが挙げられる。アモルファスチタニア粉末、アナターゼ型チタニア粉末、ルチル型チタニア粉末などはチタニウムアルコキサイド、四塩化チタンなどから作ることができる。これらの原料は担体の製造方法等に応じ使い易いものを選択すればよい。

担体はチタニアおよびアルミナからなっておればよいが、他の耐火性無機酸化物を含んでいてもよい。たとえば、ジルコニア、シリカ等を含んでいてもよい。ジルコニア源としてはジルコニウム原子を含むものであればよいが、水酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、四塩化ジルコニウムおよびジルコニア粉末などが利用できる。ジルコニア粉末は水酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、四塩化ジルコニウムから作ることができる。シリカ源としては珪素原子を含むものであればよいが、四塩化珪素、珪酸ナトリウム、珪酸エチル、シリカゲル、シリカゾルなどが利用できる。シリカゲルは四塩化珪素、珪酸ナトリウム、珪酸エチル、シリカゾルなどから作ることができる。

次に、ルテニウムの担体への担持につき説明する。

ルテニウムを担体に担持するには、例えば、 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ru}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4 \cdot 7\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2(\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O}))$ 、 $(\text{NH}_4)_2(\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O}))$ 、 $\text{K}_2(\text{RuCl}_5(\text{NO}))$ 、 $\text{RuBr}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2RuO_4 、 $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ 、 $(\text{Ru}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3)\text{OAc} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_4(\text{Ru}(\text{CN})_6) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2(\text{Ru}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})(\text{NO}))$ 、 $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$ 、 $(\text{Ru}(\text{NH}_3))_6\text{Br}_3$ 、 $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_2$ 、 $(\text{Ru}(\text{NH}_3)_6)\text{Br}_2$ 、 $(\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14})\text{Cl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_5)\text{Cl}_3$ 、 $(\text{Ru}(\text{OH})(\text{NO})(\text{NH}_3)_4)(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_4$ 、 $(\text{RuClH}(\text{PPh}_3)_3) \cdot \text{C}_7\text{H}_8$ 、 $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{RuClH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $\text{RuH}_2(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 、 $(\text{RuCl}_2(\text{cod}))_n$ 、 $\text{Ru}(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Ru}(\text{acac})_3$ 、 $(\text{Ru}(\text{HCOO})(\text{CO})_2)_n$ 、 $\text{Ru}_2\text{I}_4(\text{p-cymene})_2$ などのルテニウム塩を水、エタノール等に溶解させて得られる触媒調製液が用いられる。好ましくは、取扱い上の点で $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ru}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4 \cdot 7\text{NH}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が用いられる。

ルテニウムの担体への担持は、該触媒調製液を用いて、通常、含侵法、共沈法、競争吸着法により行えばよい。処理条件は、各種方法に応じて適宜選定すればよいが、通常、室温～90℃で1分～10時間、担体を触媒調製液と接触させればよい。

ルテニウムの担持量は特に制限はないが、通常、担体に対してルテニウムとして0.05～10重量%が好ましく、特に0.3～3重量%の範囲が最適である。このルテニウムの含有量が下限より少ないと、COの転化活性が不十分となり、一方、あまり高担持率にするとルテ

ニウムの使用量が必要以上に過剰になり触媒コストが大きくなる。

担体にルテニウムを担持した後、乾燥する。乾燥方法としては、例えば自然乾燥、蒸発乾固法、ロータリーエバポレーターもしくは送風乾燥機による乾燥が行われる。乾燥後、通常、 $350 \sim 550^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $380 \sim 500^{\circ}\text{C}$ で、 $2 \sim 6$ 時間、好ましくは $2 \sim 4$ 時間焼成する。

次に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の担体への担持につき説明する。まず、アルカリ金属の担体への担持につき説明する。アルカリ金属としては、カリウム、セシウム、ルビジウム、ナトリウムおよびリチウムが好適に用いられる。

アルカリ金属を担持するには、 $\text{K}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16}$ 、 KBr 、 KBrO_3 、 KCN 、 K_2CO_3 、 KCl 、 KClO_3 、 KClO_4 、 KF 、 KHCO_3 、 KHF_2 、 KH_2PO_4 、 $\text{KH}_5(\text{PO}_4)_2$ 、 KHSO_4 、 KI 、 KIO_3 、 KIO_4 、 $\text{K}_4\text{I}_2\text{O}_9$ 、 KN_3 、 KNO_2 、 KNO_3 、 KOH 、 KPF_6 、 K_3PO_4 、 KSCN 、 K_2SO_3 、 K_2SO_4 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})$ 等の K 塩； CsCl 、 CsClO_3 、 CsClO_4 、 CsHCO_3 、 CsI 、 CsNO_3 、 Cs_2SO_4 、 $\text{Cs}(\text{CH}_3\text{COO})$ 、 Cs_2CO_3 、 CsF 等の Cs 塩； $\text{Rb}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16}$ 、 RbBr 、 RbBrO_3 、 RbCl 、 RbClO_3 、 RbClO_4 、 RbI 、 RbNO_3 、 Rb_2SO_4 、 $\text{Rb}(\text{CH}_3\text{COO})$ 、 Rb_2CO_3 等の Rb 塩； $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{NaB}_{10}\text{O}_{16}$ 、 NaBr 、 NaBrO_3 、 NaCN 、 Na_2CO_3 、 NaCl 、 NaClO 、 NaClO_3 、 NaClO_4 、 NaF 、 NaHCO_3 、 NaHPO_3 、 Na_2HPO_3 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 NaI 、 NaIO_3 、 NaIO_4 、 NaN_3 、 NaNO_2 、 NaNO_3 、 NaOH 、 Na_2PO_3 、 Na_3PO

$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 、 Na_2S 、 NaSCN 、 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 、
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO})$ 等の Na 塩； LiBO_2 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 LiBr 、 LiBrO_3 、 Li_2CO_3 、 LiCl 、 LiClO_3 、 LiClO_4 、 LiHCO_3 、 Li_2HPO_3 、
 LiI 、 LiN_3 、 LiNH_4SO_4 、 LiNO_2 、 LiNO_3 、 LiOH 、 LiSCN 、 Li_2SO_4 、 Li_3VO_4 等の Li 塩を水、エタノール等に溶解させて得られる触媒調製液を用いることができる。

アルカリ土類金属の担体への担持につき説明する。アルカリ金属土類としては、バリウム、カルシウム、マグネシウムおよびストロンチウムが好適に用いられる。

アルカリ土類金属を担持するには、 BaBr_2 、 $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$ 、
 BaCl_2 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 、
 BaI_2 、 $\text{Ba}(\text{N}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、
 BaS 、 BaS_2O_6 、 BaS_4O_6 、 $\text{Ba}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 等の Ba 塩； CaBr_2 、 CaI_2 、 CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ 、
 $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 CaSO_4 、 CaS_2O_3 、 CaS_2O_6 、 $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 等の Ca 塩； MgBr_2 、 MgCO_3 、 MgCl_2 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$ 、
 MgI_2 、 $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 MgSO_3 、 MgSO_4 、 MgS_2O_6 、 $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、
 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 等の Mg 塩； SrBr_2 、 SrCl_2 、 SrI_2 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 SrO 、 SrS_2O_3 、 SrS_2O_6 、 SrS_4O_6 、
 $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 等の Sr 塩を水、エタノール等に溶解させて得られる触媒調製液を用いることができる。

アルカリ金属、アルカリ土類金属の担体への担持は、該触媒調製液を用いて、通常の場合、共沈法、競争吸着法により行えばよい。処

理条件は、各種方法に応じて適宜選定すればよいが、通常、室温～90℃で1分～10時間、担体を触媒調製液と接触させればよい。

なお、ルテニウム、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の担持はどの順序で行ってもよいし、同時に行うことが出来る場合には同時に行ってもよいが、好ましくは後者である。同時に担持する場合は、触媒調製液として、ルテニウム、アルカリ金属およびアルカリ土類金属の混合溶液を用いれば良く、これにより触媒製造方法を簡略化でき、従って、触媒を安価に製造することができる。また、同時に担持する方法の採用により、触媒性能を更に向上させることができる。

さらに、これらの担持金属を出来上がった担体に担持する方法だけでなく、チタニアに担持しておいてその担持されたチタニアを前記のようにアルミナに付着させる方法によっても触媒とすることができる。結果としてチタニア／アルミナ担体にルテニウム等の担持金属が担持されている触媒であればよい。

アルカリ金属、アルカリ土類金属の担持量は特に制限はないが、通常、担体に対して金属として0.01～10重量%が好ましく、特に0.03～3重量%の範囲が最適である。これらの金属の含有量が下限より少ないと、COの選択的酸化活性が不十分となり、一方、あまり高担持率にした場合もCOの選択的酸化活性が不十分となるとともに金属の使用量が必要以上に過剰になり触媒コストが大きくなる。

上記アルカリ金属、アルカリ土類金属を担持した後、乾燥する。乾燥方法としては、例えば自然乾燥、蒸発乾固法、ロータリーエバポレーターもしくは送風乾燥機による乾燥等を行えばよい。乾燥後、通常、350～550℃、好ましくは380～500℃で、2～6時間、好ましくは2～4時間焼成する。

なお、このようにして調製される触媒の形状及びサイズとしては、

特に制限はなく、例えば、粉末状、球状、粒状、ハニカム状、発泡体状、繊維状、布状、板状、リング状など、一般に使用されている各種の形状及び構造のものが利用可能である。その製造方法は限定されないが、たとえば触媒そのものを押出成形等により成形してもよいし、ハニカムやリング状などの基体に触媒を付着させる方法でもよい。

つぎに、上記触媒を用いて水素を主成分とするガス中の一酸化炭素を酸素により酸化し、一酸化炭素の低減された水素含有ガスを製造する方法につき説明する。上記により調製された触媒は通常焼成されているので担持金属は酸化物の状態で存在する。使用前にはこの触媒を水素還元により還元する。水素還元は、通常、水素気流下、250～550℃、好ましくは300～530℃の温度で、1～5時間、好ましくは1～2時間行う。

以上のようにして得られる触媒により、水素を主成分とし、かつ少なくともCOを含有する水素含有するガスに酸素を添加して、COの酸素による選択的酸化反応を行う。本発明のCOの酸化方法は、改質反応および部分酸化反応によって水素を含有するガスにできる水素製造用原料を改質または部分酸化することによって得られる水素を主成分とするガス（改質ガス等という、以下同じ）中のCOを選択的に除去するのに好適に利用され、燃料電池用水素含有ガスの製造に利用されるが、これに限定されるものではない。

以下、水素を主成分とするガス中のCOを酸化除去して燃料電池用等の水素含有ガスを製造する方法について説明する。

1. 水素製造用原料の改質または部分酸化工程

本発明においては、各種の水素製造用原料の改質等によって得られる改質ガス等に含まれるCOを触媒を用いて酸素により選択的に酸化除去し、CO濃度が十分に低減された所望の水素含有ガスを製造する。

該改質ガス等を得るための工程は、以下に示すように、従来の水素製造工程、特に燃料電池システムにおける水素製造工程において実施あるいは提案されている方法など任意の方法によって行うことができる。したがって、予め改質装置等を備えた燃料電池システムにおいては、それをそのまま利用して改質ガス等を調製してもよい。

まず、水素製造用原料の改質または部分酸化につき説明する。水素製造用原料とは、水蒸気改質や部分酸化により水素に富んだガスを製造できる炭化水素類、すなわちメタン、エタン、プロパン、ブタン等の炭化水素、あるいは天然ガス（LNG）、ナフサ、ガソリン、灯油、軽油、重油、アスファルト等の炭化水素系原料、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、蟻酸メチル、メチルターシャリーブチルエーテル、ジメチルエーテルなどの含酸素化合物、更には、各種の都市ガス、LPG、合成ガス、石炭などがあげられる。これらのうち、どのような水素製造用原料を用いるかは、燃料電池システムの規模や原料の供給事情などの諸条件を考慮して定めればよいが、通常は、メタノール、メタンもしくはLNG、プロパンもしくはLPG、ナフサもしくは低級飽和炭化水素、都市ガスなどが好適に使用される。

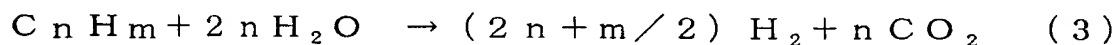
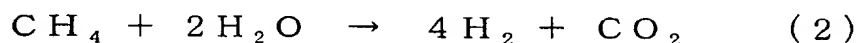
改質または部分酸化に属する技術（以下、改質反応等という。）としては、水蒸気改質をはじめ部分酸化、水蒸気改質と部分酸化の複合化したもの、オートサーマル改質、その他の改質反応などを挙げることができる。通常、改質反応等としては、水蒸気改質（スチームリホーミング）が最も一般的であるが、原料によっては、部分酸化やその他の改質反応（例えば、熱分解等の熱改質反応、接触分解やシフト反応等の各種接触改質反応など）も適宜適用することができる。

その際、異なる種類の改質反応を適宜組み合わせて利用してもよい。

例えば、水蒸気改質反応は一般に吸熱反応であるので、この吸熱分を補うべく水蒸気改質反応と部分酸化を組み合わせ（オートサーマル改質）でもよいし、水蒸気改質反応等によって副生するCOをシフト反応を利用してH₂Oと反応させその一部を予めCO₂とH₂に転化して減少させておくなど各種の組み合わせが可能である。無触媒、または接触的に部分酸化を行った後、その後段で水蒸気改質を行うこともできる。この場合、部分酸化で発生した熱をそのまま吸熱反応である後段での水蒸気改質に利用することもできる。

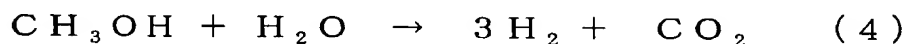
以下、代表的な改質反応として水蒸気改質を中心に説明する。

このような改質反応は、一般に、水素の収率ができるだけ大きくなるように、触媒や反応条件等を選定するが、COの副生を完全に抑制することは困難であり、たとえシフト反応を利用しても改質ガス中のCO濃度の低減には限界がある。実際、メタン等の炭化水素の水蒸気改質反応については、水素の得率及びCOの副生の抑制のために、次の式（2）あるいは式（3）：



で表される反応ができるだけ選択性よく起こるように諸条件を選定するのが好ましい。

また、同様に、メタノールの水蒸気改質反応については、次の式（4）：



で表される反応ができるだけ選択性よく起こるように諸条件を選定するのが好ましい。

更に、COを前記（1）式で表されるシフト反応を利用して変成改質してもよい。しかし、このシフト反応は平衡反応であるのでかなり

の濃度のCOが残存する。したがって、こうした反応による改質ガス等（本発明の原料である水素を主成分とするガス、以下同じ）中には、通常、多量の水素の他にCO₂や未反応の水蒸気等と若干のCOが含まれることになる。

前記改質反応に有効な触媒としては、原料の種類や反応の種類あるいは反応条件等に応じて多種多様なものが知られている。その中のいくつかを具体的に例示すると、炭化水素やメタノール等の水蒸気改質に有効な触媒としては、例えば、Cu-ZnO系触媒、Cu-Cr₂O₃系触媒、担持Ni系触媒、Cu-Ni-ZnO系触媒、Cu-Ni-MgO系触媒、Pd-ZnO系触媒などを挙げることができ、また、炭化水素類の接触改質反応や部分酸化に有効な触媒としては、例えば、担持Pt系触媒、担持Ni系触媒、担持Ru系触媒などを挙げることができる。

改質装置としても特に制限はなく、従来の燃料電池システム等に常用されるものなど任意の形式のものが適用可能であるが、水蒸気改質反応や分解反応等の多くの改質反応は吸熱反応であるので、一般に、熱供給性のよい反応装置もしくは反応器（熱交換器型の反応装置など）が好適に使用される。そのような反応装置としては、例えば、多管型反応器、プレートフィン型反応器などがあり、熱供給の方式としては、例えば、バーナー等による加熱、熱媒による方法、部分酸化を利用する触媒燃焼による加熱などがあるが、これらに限定されるものではない。

改質反応の反応条件は、用いる原料、改質反応、触媒、反応装置の種類あるいは反応方式等の他の条件によって異なるので適宜定めればよい。いずれにしても、原料の転化率を十分に（好ましくは100%あるいは100%近くまで）大きくし、かつ、水素の得率ができるだ

け大きくなるように諸条件を選定するのが望ましい。また、必要に応じて、未反応の炭化水素やアルコール等を分離しリサイクルする方式を採用してもよい。また、必要に応じて、生成したあるいは未反応の CO_2 や水分等を適宜除去してもよい。

2. CO の選択的酸化（転化）除去工程

上記のようにして、水素含有量が多く、かつ、炭化水素やアルコール等の水素以外の原料成分が十分に低減された所望の改質ガスを得る。

本発明においては、水素を主成分とし少量の CO を含む原料ガス（改質ガス等）に酸素を添加して CO を選択的に酸化（転化）して CO_2 とするものであり、水素の酸化は極力抑える必要がある。また、生成したり、原料ガス中に存在した CO_2 の CO への転化反応（原料ガス中には水素が存在するので、逆シフト反応が起こる可能性がある。）を抑えることも必要である。本発明の触媒は、通常、還元状態で使用されるので、還元状態に成っていない場合は水素による還元操作を行っておくことが好ましい。本発明の触媒を使用すると、 CO_2 含有量の低い原料ガスに対して CO の選択的酸化除去に良好な成績を示すことは勿論、 CO_2 含有量が多い条件でも良好な成績が得られる。通常、燃料電池システムにおいては一般的な CO_2 の濃度の改質ガス等、すなわち、 CO_2 を5～33容量%、好ましくは10～25容量%、更に好ましくは15～20容量%含有するガスが用いられる。

一方、水蒸気改質等により得られる原料ガス中には、通常、スチームが存在するが、原料ガス中のスチーム濃度は低い方がよい。通常は、5～30%程度含まれておりこの程度であれば問題はない。

また、本発明の触媒を使用すると、 CO 濃度が低い（0.6容量%以下）原料ガス中の CO 濃度も有効に低減でき、 CO 濃度が比較的高い（0.6～2.0容量%）原料ガス中の CO 濃度も好適に低減する

ことができる。

本発明の水素含有ガス製造方法においては、前記の本発明の触媒または本発明の方法により製造された触媒を用いることにより、原料ガス中に CO_2 が15%容量以上存在するような条件でも60～300℃という比較的高い温度を含む温度域において CO の選択転化除去を効率的に行うことができる。また、 CO の転化除去反応は同時に起こる副反応の水素の酸化反応と同様、発熱反応であり、そこで発熱した熱を回収して燃料電池内で活用することは発電効率を向上させる上で効果がある。

改質ガス等に酸素ガスを添加する場合、通常、純酸素(O_2)、空気あるいは酸素富化空気が好適に使用される。該酸素ガスの添加量は、酸素/ CO (モル比)が好ましくは、0.5～5、更に好ましくは1～4となるように調整するのが適当である。この比が小さいと CO の除去率が低くなり、大きいと水素の消費量が多くなり過ぎて好ましくない。

反応圧力は特に限定されないが、燃料電池の場合は通常、常圧～10 kg/cm² G、好ましくは常圧～5 kg/cm² Gの圧力範囲で行う。反応圧力をあまり高く設定すると、昇圧のための動力をその分大きくする必要があるので経済的に不利になる。特に、10 kg/cm² Gを超えると高圧ガス取締法の規制を受けるし、また、爆発限界が広がるので安全性が低下するという問題も生じる。

前記反応は、通常、60℃以上、好ましくは、60～300℃という非常に広い温度範囲で、 CO 転化反応に対する選択性を安定的に維持しつつ、好適に行うことができる。この反応温度が60℃未満では反応速度が遅くなるので実用的なGHSV(ガス体積空間速度)の範囲では CO の除去率(転化率)が不十分となりやすい。

また、前記反応は、通常、GHSV（供給ガスの標準状態における供給体積速度及び使用する触媒層のみかけの体積基準の空間速度）を5,000～100,000 hr⁻¹の範囲に選定して行うのが好適である。ここで、GHSVを小さくすると多量の触媒が必要となり、一方、GHSVをあまり大きくするとCOの除去率が低下する。好ましくは、6,000～60,000 hr⁻¹の範囲に選定する。このCOの転化除去の工程におけるCOの転化反応は発熱反応であるため、反応により触媒層の温度は上昇する。触媒層の温度が高くなりすぎると、通常、触媒のCO転化除去の選択性が悪化する。このため、少量の触媒上であまり多くのCOを短時間で反応させることは好ましくない。その意味からもGHSVは大きすぎない方がよい場合もある。

このCOの転化除去に用いる反応装置としては、特に制限はなく、上記の反応条件を満たせるものであれば各種の形式のものが適用可能であるが、この転化反応は発熱反応であるので、温度制御を容易にするために反応熱の除去性のよい反応装置もしくは反応器を用いることが望ましい。具体的には、例えば、多管型、あるいは、プレートフィン型等の熱交換型の反応器が好適に使用される。場合によっては、冷却媒体を触媒層内に循環したり、触媒層の外側に冷却媒体を流通させたりする方法を採用することができる。

こうして本発明の方法によって製造された水素含有ガスは、上記のようにCO濃度が十分に低減されているので燃料電池の白金電極触媒の被毒及び劣化を十分に低減することができ、その寿命及び発電効率・発電性能を大幅に向上することができる。また、このCOの転化反応により発生した熱を回収することも可能である。また、比較的高濃度のCOを含む水素含有ガス中のCO濃度を十分に低下することができる。燃料電池用の水素含有ガス中のCO濃度は100 ppm以下、

好ましくは5.0 p.p.m以下、さらに好ましくは1.0 p.p.m以下であることが望ましいが、本発明の方法によれば広い反応条件下でこれを達成することは十分可能である。

本発明により得られた水素含有ガスは、各種の H_2 燃焼型燃料電池の燃料として好適に使用することができ、特に、少なくとも燃料極（負極）の電極に白金（白金触媒）を用いるタイプの各種の H_2 燃焼型燃料電池（リン酸型燃料電池、KOH型燃料電池、固体高分子型燃料電池をはじめとする低温作動型燃料電池など）への供給燃料として有利に利用することができる。

なお、従来の燃料電池システムの改質装置（改質装置の後に変成装置が有る場合、その変成装置も改質装置の一部とみなす）と燃料電池の間に、本発明の方法に従った酸素導入装置と反応装置を組み込むことによって、あるいは、すでに酸素導入装置と転化反応装置を具備しているものではCOの転化除去触媒として前記触媒を用い反応条件を前記のように調整することによって、従来に比べ優れた燃料電池システムを構成することが可能となる。

実施例

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらの実施例になんら制限されるものではない。

〔実施例1〕

ルチル型チタニア（ TiO_2 、石原産業（株）製、CR-EL、表面積：7 m²/g）160 gと擬ベーマイトアルミナ粉末（触媒化成工業株式会社製、Cataloid-AP）59.7 gを混合し、イオン交換水とともに混練機で加温下で十分混練し、押出成形に適する程度に水分を調整した。これを押出成形機で直径2 mm、長さ0.5

～1 cmの円柱状に成形し、乾燥機で120℃、24時間乾燥した。続いて、焼成炉で500℃、4時間焼成して担体1を得た。担体1のチタニア／アルミナの重量比は80／20であった。

担体1を10 gとり、予め用意しておいた塩化ルテニウムのエタノール溶液（50 cc中にRuとして0.952 g含む）5.25 ccにエタノール4.75 ccを加えた含浸液を含浸させた。これを60℃でエタノールを蒸発除去したのち、マッフル炉で120℃2時間、500℃4時間焼成してルテニウム担持物1を得た。

次に、上記のルテニウム担持物1に、予め用意しておいた硝酸カリウム0.0259 gを含む水溶液10 ccを含浸させた。これを60℃で水分を蒸発除去したのち、マッフル炉で120℃2時間、500℃4時間焼成して触媒1を得た。触媒1の組成を表1に示す。なお、触媒1の圧壊強度は1.2 kg/mmで通常の触媒使用条件に十分耐えるものであった。

〔実施例2〕

実施例1において、ルチル型チタニア160 gと擬ベーマイトアルミナ粉末59.7 gを用いた代わりに、ルチル型チタニア（実施例1で用いたものと同じ）100 gと擬ベーマイトアルミナ粉末（実施例1で用いたものと同じ）149 gを用いて、チタニア／アルミナの重量比が50／50である担体2として調製した以外は実施例1と同様にして担体2、ルテニウム担持物2、触媒2を得た。触媒2の組成を表1に示す。

〔実施例3〕

チタニウムテトライソプロポキシサイド（TTIP、和光純薬工業株式会社製、試薬1級）14.2 gをイソプロピルアルコール97 mlに溶解し、さらにジエタノールアミン5.25 gを添加して2時間攪

拌した。その後、水 1.8 g をイソプロピルアルコール 3.6 ml に溶解した溶液を徐々に添加した後 2 時間攪拌した。この溶液 25 ml を分取し、粒度 16 ~ 32 メッシュとした活性アルミナ（住友化学工業株式会社製、KHD 24）10 g を加え、1 時間放置したのち粒子をろ別してイソプロピルアルコールで十分洗浄し乾燥した。この粒子をマッフル炉で 120℃ 2 時間、500℃ 4 時間焼成して担体 3 を得た。担体 3 はアルミナ成形体（アルミナ粒子）上にチタニアが付着した担体である。担体 3 のチタニア／アルミナの重量比は 1／99 であった。

担体 3 を 10 g とり、予め用意しておいた塩化ルテニウムのエタノール溶液（50 cc 中に Ru として 0.952 g 含む）5.25 cc にエタノール 4.75 cc を加えた含浸液を含浸させた。これを 60℃ でエタノールを蒸発除去したのち、マッフル炉で 120℃ 2 時間、500℃ 4 時間焼成してルテニウム担持物 3 を得た。

次に、上記のルテニウム担持物 3 に、予め用意しておいた硝酸カリウム 0.0259 g を含む水溶液 10 cc を含浸させた。これを 60℃ で水分を蒸発除去したのち、マッフル炉で 120℃ 2 時間、500℃ 4 時間焼成して触媒 3 を得た。触媒 3 の組成を表 1 に示す。

〔実施例 4〕

粒度 16 ~ 32 メッシュとした活性アルミナ（住友化学工業株式会社製、KHD 24）3 g をルチル型チタニア（TiO₂、石原産業（株）製、CR-E L、表面積：7 m²/g）0.8 g／擬ベーマイトアルミナ粉末（触媒化成工業株式会社製、Cataloid-AP）0.3 g／分散媒（イオン交換水／ポリオキシエチレン（10）オクチルフェニルエーテル（和光純薬工業株式会社製）／アセチルアセトン＝50／1／1 の体積比）2 ml からなるチタニア分散液に浸し、アル

ミナ表面にチタニアを付着させた。この粒子をろ別して洗浄、乾燥した。この粒子をマッフル炉で120℃2時間、500℃4時間焼成して担体4を得た。担体4はアルミナ成形体（アルミナ粒子）上にチタニアが付着した担体である。担体4のチタニア／アルミナの重量比は15／85であった。

担体4を3.84gとり、予め用意しておいた塩化ルテニウムのエタノール溶液2ml（Ruとして38.4mgを含む）に浸した。これを60℃でエタノールを蒸発除去したのち、マッフル炉で120℃2時間、500℃4時間焼成してルテニウム担持物4を得た。

次に、上記のルテニウム担持物4に、予め用意しておいた硝酸カリウム水溶液5ml（Kとして3.0mgを含む）を含浸させた。これを60℃で水分を蒸発除去したのち、マッフル炉で120℃2時間、500℃4時間焼成して触媒4を得た。触媒4の組成を表1に示す。

〔実施例5〕

実施例1において得られたルテニウム担持物1を触媒5とした。触媒5の組成を表1に示す。

〔比較例1〕

ルチル型チタニア（ TiO_2 、石原産業（株）製、CR-EL、表面積：7m²/g）を10gとり、予め用意しておいた塩化ルテニウムのエタノール溶液（50cc中にRuとして0.952g含む）5.25ccを含浸させた。これを60℃でエタノールを蒸発除去したのち、マッフル炉で120℃2時間、500℃4時間焼成して触媒6を得た。触媒6はチタニア担体触媒（粉末触媒）である。触媒6の組成を表1に示す。なお、Ru担持前に実施例1と同様にして押出成形により円柱形担体の製造を試みたが成形はできなかった。

〔比較例2〕

比較例 1 で得られた触媒 6 を 1.0 g とり、これに予め用意しておいた硝酸カリウム 0.0259 g を 5.25 ml のイオン交換水に溶解させた含浸液を含浸させた。これを 60℃ で水分を蒸発除去したのち、マッフル炉で 120℃ 2 時間、500℃ 4 時間焼成して触媒 7 を得た。触媒 7 はチタニア担体触媒（粉末触媒）である。触媒 7 の組成を表 1 に示す。

〔比較例 3〕

粒度 16 ～ 32 メッシュとした活性アルミナ（住友化学工業株式会社製、KHD 24）1.0 g に、予め用意しておいた塩化ルテニウムのエタノール溶液（50 cc 中に Ru として 0.952 g 含む）5.25 cc にエタノール 4.75 cc を加えた含浸液を含浸させた。これを 60℃ でエタノールを蒸発除去したのち、マッフル炉で 120℃ 2 時間、500℃ 4 時間焼成して触媒 8 を得た。触媒 8 はアルミナ担体触媒である。触媒 8 の組成を表 1 に示す。

〔比較例 4〕

比較例 3 で得られた触媒 8 に、予め用意しておいた硝酸カリウム 0.0259 g を 10 cc のイオン交換水に溶解させた含浸液を含浸させた。これを 60℃ で水分を蒸発除去したのち、マッフル炉で 120℃ 2 時間、500℃ 4 時間焼成して触媒 9 を得た。触媒 9 はアルミナ担体触媒である。触媒 9 の組成を表 1 に示す。

〔実施例 6〕

実施例 1 に記載の方法で得た担体 1 を 1.0 g とり、予め用意しておいた、塩化ルテニウム（ルテニウム金属として 38.03% 含有）0.263 g 及び硝酸カリウム 0.026 g を 2.0 cc の水に溶解させた含浸液に浸した。これに 60℃ の温度をかけて乾燥し、次いで空气中 500℃ で 4 時間焼成し、触媒 10 を得た。触媒 10 の組成を表 1

に示す。

〔実施例 7〕

実施例 1 に記載の方法で得た担体 1 を 10 g とり、減圧下で攪拌しながら、実施例 6 で用いたものと同じ組成の含浸液 2.0 cc を該担体上に噴霧し、120℃で乾燥した後、500℃で4時間焼成して、触媒 11 を得た。触媒 11 の組成を表 1 に示す。

〔実施例 8〕

塩化ルテニウム（ルテニウム金属として38.03%含有）0.263 g 及び硝酸カリウム0.026 g を5.5 cc の水に溶解させ含浸液とした。実施例 3 に記載の方法で得た担体 3 を 10 g とり、減圧下で攪拌しながら、上記含浸液を該担体上に噴霧し、120℃で乾燥した後、500℃で4時間焼成して、触媒 12 を得た。触媒 12 の組成を表 1 に示す。

〔実施例 9〕

実施例 1 に記載の方法で得た担体 1 に以下の方法でルテニウム及びカリウムを担持した。

塩化ルテニウム（ルテニウム金属として38.03%含有）0.263 g を2.0 cc の水に溶解させ含浸液とした。上記担体 1 を 10 g とり、この含浸液に浸し、60℃の温度で乾燥後、空气中500℃で4時間焼成し、ルテニウム担持物 5 を得た。

硝酸カリウム0.026 g を水2.0 cc に溶解し、含浸液とした。この含浸液を上記ルテニウム担持物 5 に含浸し、60℃で乾燥した。これを空气中500℃で4時間焼成し、触媒 13 を得た。触媒 13 の組成を表 1 に示す。

〔実施例 10〕

塩化ルテニウム（ルテニウム金属として38.03%含有）0.2

6.3 gを2.0 c.cの水に溶解させ含浸液とした。前記担体1を10 gとり、減圧下で攪拌しながら上記含浸液を噴霧し、120℃で乾燥後、空气中500℃で4時間焼成し、ルテニウム担持物6を得た。

次に、硝酸カリウム0.026 gを水2.0 c.cに溶解し、含浸液とした。上記ルテニウム担持物6を減圧下で攪拌しながら上記含浸液を噴霧し、120℃で乾燥した後、空气中500℃で4時間焼成し、触媒14を得た。触媒14の組成を表1に示す。

〔実施例11、比較例5〕

COガスの選択的酸化反応

反応に先だち、触媒の粒径を16～32メッシュとした。触媒1、触媒2、触媒5、触媒10、触媒11、触媒13、触媒14は粉碎して、触媒6、触媒7は錠剤成形機で成形して16～32メッシュとした。他の触媒は16～32メッシュとなっているのでそのまま使用した。触媒を固定床流通式反応器に充填し、水素ガスを流通させながら500℃で1時間還元処理を行った。

COガスの選択的酸化反応は、表2に示す条件で行った。なお、反応温度は生成ガス中のCO濃度が10 ppm以下となる範囲で変更した。結果は表3に示すように生成ガス中のCO濃度が10 ppm以下となる温度範囲の広さで評価した。

表 1 各触媒の担体のチタニア／アルミナ比と担持金属量

触 媒	TiO ₂ /Al ₂ O ₃ (W t 比)	ルテニウム (W t %)	カリウム (W t %)	触媒製造法
触媒 1	8 0 / 2 0	1 . 0	0 . 1	実施例 1
触媒 2	5 0 / 5 0	1 . 0	0 . 1	実施例 2
触媒 3	1 / 9 9	1 . 0	0 . 1	実施例 3
触媒 4	1 5 / 8 5	1 . 0	0 . 1	実施例 4
触媒 5	8 0 / 2 0	1 . 0	0 . 0	実施例 5
触媒 6	1 0 0 / 0	1 . 0	0 . 0	比較例 1
触媒 7	1 0 0 / 0	1 . 0	0 . 1	比較例 2
触媒 8	0 / 1 0 0	1 . 0	0 . 0	比較例 3
触媒 9	0 / 1 0 0	1 . 0	0 . 1	比較例 4
触媒 1 0	8 0 / 2 0	1 . 0	0 . 1	実施例 6
触媒 1 1	8 0 / 2 0	1 . 0	0 . 1	実施例 7
触媒 1 2	1 / 9 9	1 . 0	0 . 1	実施例 8
触媒 1 3	8 0 / 2 0	1 . 0	0 . 1	実施例 9
触媒 1 4	8 0 / 2 0	1 . 0	0 . 1	実施例 1 0

表 2 CO酸化反応の反応条件

項 目	反 応 条 件
反応圧力	常圧
反応温度	50～350℃
空間速度 (GHSV)	10,000 hr ⁻¹
反応ガス組成	(Vol. %)
水素	74.4
一酸化炭素	0.6
炭酸ガス	1.5
酸素	2
窒素	8

表 3 C O 酸化反応の評価結果

	触 媒	反応温度範囲 (°C) *
実施例 1 1	触媒 1	9 0 ~ 3 0 0
	触媒 2	1 0 0 ~ 3 0 0
	触媒 3	8 5 ~ 3 0 0
	触媒 4	1 1 0 ~ 2 7 0
	触媒 5	8 5 ~ 2 8 0
	触媒 1 0	7 0 ~ 3 0 0
	触媒 1 1	6 0 ~ 3 0 0
	触媒 1 2	7 5 ~ 3 0 0
	触媒 1 3	8 0 ~ 2 7 0
	触媒 1 4	7 5 ~ 2 7 0
比較例 5	触媒 6	5 0 ~ 2 5 0
	触媒 7	9 5 ~ 2 0 0
	触媒 8	1 1 0 ~ 2 5 0
	触媒 9	9 0 ~ 2 5 0

* 生成ガス中の C O 濃度が 1 0 p p m 以下になる

反応温度範囲 (°C)

表 3 に示すように、同じ担持金属の触媒でもチタニアまたはアルミナ担体の触媒（触媒 6 ~ 触媒 8）よりチタニアおよびアルミナを含む担体の触媒（触媒 1 ~ 触媒 5 及び触媒 1 0 ~ 1 4）の方が C O ガスの選択的酸化反応の高活性温度領域が広い。特に、高温での活性が優れている。また、成形触媒強度を含めた成形性はチタニア担体触媒に比べ非常に優れている。

産業上の利用可能性

本発明によれば、水素を主成分とするガス中のCOを広い温度範囲にわたって効率よく選択的に転化除去することが可能であり、水素－酸素型の燃料電池の水素極の白金のCOによる被毒を防止することができ、電池を長寿命化させるとともに出力の安定性も向上させることができる。

請 求 の 範 囲

1. チタニアおよびアルミナからなる担体にルテニウムを担持したCO酸化触媒。
2. チタニアおよびアルミナからなる担体にルテニウム、並びにアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を担持したCO酸化触媒。
3. チタニアとアルミナの重量比が0.1／99.9～90／10である請求の範囲第1項または第2項記載のCO酸化触媒。
4. アルカリ金属がカリウム、セシウム、ルビジウム、ナトリウム及びリチウムから選ばれる少なくとも一種である請求の範囲第2項又は第3項記載のCO酸化触媒。
5. アルカリ土類金属がバリウム、カルシウム、マグネシウム及びストロンチウムから選ばれる少なくとも一種である請求の範囲第2項～第4項のいずれかに記載のCO酸化触媒。
6. チタニアおよびアルミナからなる担体にルテニウム、並びにアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を担持するにあたり、ルテニウム、並びにアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含む溶液を用いて担持することを特徴とするCO酸化触媒の製造方法。
7. ルテニウム、並びにアルカリ金属および／またはアルカリ土類金属を含む溶液として混合溶液を用いる請求の範囲第6項に記載のCO酸化触媒の製造方法。
8. 水素を主成分とするガス中の一酸化炭素を請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の触媒、または請求の範囲第6項または第7項に記載の製造方法を用いて得られた触媒を用いて酸素により選択的に酸化することを特徴とする、一酸化炭素の低減された水素含有ガスを製造する方法。

9. 水素を主成分とするガスが水素製造用原料を改質または部分酸化することによって得られたガスである請求の範囲第8項記載の水素含有ガスの製造方法。

10. 水素含有ガスが燃料電池用ガスである請求の範囲第8項または第9項記載の水素含有ガスの製造方法。